

(10)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-300

(43)公開日 平成5年(1993)1月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 9/00	Z	0647-4D		
1/32		9262-4D		
1/42	A	7158-4D		
1/72	I 0 1	9045-4D		

審査請求 有 発明の数 1 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-304622  
(62)分割の表示 特願昭59-223280の分割  
(22)出願日 昭和59年(1984)10月24日

(71)出願人 000001063  
栗田工業株式会社  
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号  
(72)発明者 今泉 正文  
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内  
(72)発明者 佐藤 重明  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区仏向町1723番地  
栗田工業株式会社総合研究所内  
(72)発明者 小島 嘉修  
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 重野 剛

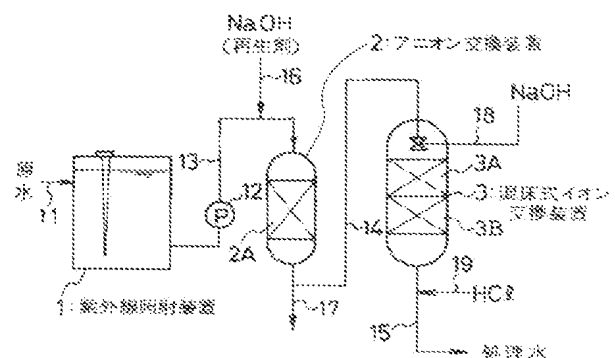
(54)【発明の名称】 純水製造装置

(57)【要約】

【目的】 高純度の純水を容易かつ効率的に、低コストで製造する。

【構成】 被処理水に紫外線を照射し、含有される有機物を有機酸に酸化する紫外線照射装置1と、該紫外線照射装置1からの有機酸を含む処理水を処理するアニオン交換装置2と、該アニオン交換装置2からの残留イオン性物質を除去する混床式イオン交換装置3とを備えてなる。

【効果】 T O C濃度の極めて低い純度の高い純水を短時間で製造することが可能となる。有機物の過剰酸化による電力の過大消費が回避され、紫外線酸化に必要な電力量を低減することができる。混床式イオン交換装置の再生頻度も大幅に低減できる。工程管理が容易となると共に、装置のランニングコストを大幅に低減することができ、装置の小型化も可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理水に紫外線を照射し、含有される有機物を有機酸に酸化する紫外線照射装置と、該紫外線照射装置からの有機酸を含む処理水を処理するアニオン交換装置と、該アニオン交換装置から残留微量イオン性物質を除去する混床式イオン交換装置とを備えてなることを特徴とする純水製造装置。

【請求項2】 紫外線が照射される被処理水に過酸化水素が添加されており、前記アニオン交換装置内には過酸化水素分解可能なアニオン交換樹脂が存在することを特徴とする請求項1に記載の純水製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は純水製造装置に係り、特に紫外線照射装置とイオン交換装置とを組合せた水処理装置において、所定の処理水質を維持しながらこの紫外線照射装置における電力消費を低減することができるよう改良された純水製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、LSIや超LSIの開発・量産が盛んに行われている。このLSIや超LSIの製造においては、多くの洗浄工程で純水が用いられていることから、純水の製造技術についても種々研究がなされており、超純水（理論純水に極めて近い純水）の製造技術が開発されている。

【0003】 純水は、通常、凝集、濾過、イオン交換処理法などによって製造されている。しかしながらこのような方法では細菌の除去は不可能であり、かつ有機物、特に微量の有機物が処理水に残留するため、たとえば半導体製造に使用される超純水の要求水質としては不十分であった。

【0004】 即ち、一般に天然水はタンニンやリグニンなどの腐敗した動植物から由来する有機物質、微生物たとえばシュードモナス、アクロモバクター、エアロバクターなどを含有する。これらの有機物は凝集濾過、逆浸透膜による処理、紫外線濾過膜による処理、イオン交換法など、あるいはこれらを組合せた処理方法によっても完全には除去できず、処理水中にはなお微量の有機物が残存するのである。

【0005】 純水中の残存有機物濃度を減少させる処理方法として、イオン交換処理や逆浸透処理された1次処理水に紫外線を照射した後、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂からなる混床にて仕上げ処理する方法が公知である（例えば特公昭54-19227）。この仕上げ処理後、更にUF（精密濾過）又はRO（逆浸透）膜による仕上げ処理を施すことも周知である（Semiconduct or World 1982.7）。

【0006】 かかる、紫外線照射工程を内包する純水製造プロセスによれば、1次処理水中に残存する微量有機物質がイオン化され、この生じたイオン化物質が混合イ

オン交換樹脂床にて除去されるので、それだけ有機物濃度の低い純水が製造される。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の紫外線照射工程を内包する純水製造プロセスにおいて、残存有機物濃度を下げるには、極めて多量の紫外線を照射せねばならず、紫外線照射装置の電力消費量が多くなざるを得なかった。

【0008】 即ち、紫外線を照射することにより、有機物質はイオン化物質に酸化分解され、紫外線照射量を増加させればそれだけ多くの有機物質をイオン化させ得る。ところが、照射された紫外線のエネルギーにより、イオン化物質はさらに低分子化合物にまで分解されるようになり、多量に照射された紫外線のエネルギーのうち少なからぬ部分がイオン化反応以外の低分子化反応に使用されてしまうのである（例えば、タンニンやリグニンなどに由来する有機物質は紫外線によりギ酸、酢酸等の有機酸に分解される。そして、さらに紫外線エネルギーが矛に供給される場合には、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oにまで分解される。）。

【0009】 以上のように、従来装置においては、高純度の処理水を得るために原水中の有機物の酸化分解率が高くなるように装置を運転した場合、紫外線照射により、原水中の有機物が有機酸に酸化分解されるにとどまらず、さらにCO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等にまで酸化分解される、いわば過酸化が行なわれることとなり、電力効率が悪いという問題が生じていた。

【0010】 また、従来装置では、紫外線照射により生成した有機酸は、紫外線照射装置に続く混床式イオン交換装置への負荷を増大させ、再生頻度の増加をもたらしていた。混床式イオン交換装置の再生では、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とのできるだけ厳密な分離が求められていることから、再生頻度の増大は工程管理を難しくし、処理水質にも悪影響を及ぼすこととなっていた。

【0011】 本発明は上記従来の問題点を解決し、高純度の純水を容易かつ効率的に、低コストで製造することができると共に、混床式イオン交換装置の再生頻度が著しく低減され、工程管理が容易となる純水製造装置を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 請求項1の純水製造装置は、被処理水に紫外線を照射し、含有される有機物を有機酸に酸化する紫外線照射装置と、該紫外線照射装置からの有機酸を含む処理水を処理するアニオン交換装置と、該アニオン交換装置から残留微量イオン性物質を除去する混床式イオン交換装置とを備えてなることを特徴とする。

【0013】 請求項2の純水製造装置は、請求項1の純水製造装置において、紫外線が照射される被処理水に過

酸化水素が添加されており、前記アニオン交換装置内には過酸化水素分解可能なアニオン交換樹脂が存在することを特徴とする。

#### 【0014】

【作用】本発明の純水製造装置では、紫外線照射による酸化処理とイオン交換処理とからなる処理を行なう。

【0015】即ち、本発明の装置においては、紫外線照射により原水中の有機物は有機酸の段階まで分解され、この有機酸は後続のアニオン交換装置で除去される。

【0016】従って、本発明装置においては、従来装置の如く、紫外線照射装置において、原水中の有機物をほぼ完全に分解するために紫外線照射量を高める必要がなく、電力効率の向上及び使用電力量の低減を図ることが可能となる。また、各々の紫外線照射装置に対する原水負荷が大幅に低減されることから、これを小型化することができ、全体の装置の小型化を図ることも可能となる。

【0017】また、紫外線照射により生成した有機酸はアニオン交換装置のアニオン交換樹脂により殆ど除去してしまうので、混床式イオン交換装置への負荷とはならない。従って、混床式イオン交換装置の負荷が減少し、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との密着な分離が要求される混床式イオン交換装置の再生の頻度が少なくて済む。加えて、生成したアニオン性物質を予めアニオン交換装置で除去するので、混床式イオン交換装置にはカチオン性物質とアニオン性物質の量が比較的バランス良く流入することになり、混床式イオン交換装置におけるカチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂への負荷が極端にアンバランスにならず、再生が比較的容易になると共に、得られる処理水質は良好で、且つ安定したものとなる。

【0018】なお、これに対し、アニオン交換装置を設けることなく、紫外線照射で生成した有機酸を混床式イオン交換装置で直接除去する場合は、混床式イオン交換装置に流入するカチオン性物質の量に対してアニオン性物質の量が非常に多いため、混床式イオン交換装置におけるカチオン交換樹脂に対する負荷よりもアニオン交換樹脂に対する負荷が大きくなり、両負荷のバランスが非常に悪い。この問題を解決する一つの方法として、混床式イオン交換装置のアニオン交換樹脂量を多くすることが考えられる。しかしながら、この場合、十分な効果を得るためには、アニオン交換樹脂量がカチオン交換樹脂量の数倍量となり、イオン交換樹脂の分離、再生が十分に行なえず、処理水質の低下を招く。

#### 【0019】

【実施例】以下に本発明を本発明の純水製造装置の一実施例を示す図1を参照しながら詳細に説明する。

【0020】本発明の純水製造装置は、図1に示す如く、紫外線照射装置1とアニオン交換装置2と混床式イオン交換装置3とを接続してなるものである。

【0021】図1の純水製造装置においては、原水、例えば、従来から知られている超純水製造における一次処理を経た処理水は、まず配管11より紫外線照射装置1に導入されて紫外線照射され、これにより、含有される有機物は有機酸に酸化される。この紫外線照射は、水中の有機物が有機酸に酸化される程度にとどめ、従来のように有機物がCO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>でH<sub>2</sub>Oまでに完全に分解するほど照射を行なわないことが重要である。もちろん、照射の間に一部の有機物がCO<sub>2</sub>等に分解することがあるが不都合ではない。このような照射は、例えば照射時間、紫外線強度等を調整して行なうのが良い。

【0022】この紫外線照射装置1において、有機物の酸化分解をより短時間で済ませるために、原水に酸化剤として過酸化水素を添加し、過酸化水素存在下で紫外線を照射して処理することもできる。

【0023】紫外線照射装置1からの有機酸を含む液は、次にポンプ12を備える配管13を経てアニオン交換装置2に導入され、含有される有機酸が除去される。このアニオン交換装置2に充填されるアニオン交換樹脂2Aとしては、スチレンージビニルベンゼン共重合体を母体とした強塩基性アニオン交換樹脂が好適である。アニオン交換樹脂のイオン形は、OH形で使用する。

【0024】また、前記紫外線照射装置1における紫外線照射を過酸化水素存在下で行なった場合には、アニオン交換装置2には過酸化水素を分解し得る触媒樹脂を充填し、紫外線照射装置1からの液を触媒樹脂と接触させ過酸化水素を除去するのが好ましい。この場合、触媒樹脂としてはアニオン交換樹脂にパラジウムを担持させたものが用いられ、その担持量はアニオン交換樹脂に対し0.1～1.0%程度とするのが好ましい。アニオン交換樹脂を用いた触媒樹脂では、少ないパラジウム担持量で優れた効果を発揮するので好ましい。

【0025】アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させるには、アニオン交換樹脂をカラムに充填し、次いで塩化パラジウムの酸性溶液を通水するのが良い。その際、パラジウム担持量は0.2～1.0g-Pd/1樹脂程度とするのが好適である。

【0026】アニオン交換樹脂にパラジウムを担持した触媒樹脂としては、具体的にはLewatit (商標) OC-1045 (パラジウムを担持した強塩基性アニオン交換樹脂、バイエル社製) をOH形としたものなどが挙げられる。

【0027】上述したようなアニオン交換樹脂により、紫外線照射で生成した有機酸は殆ど除去される。もし、過酸化水素が存在すれば、この過酸化水素もアニオン交換樹脂により除去されてしまう。

【0028】このようにして、紫外線照射及びアニオン交換処理を施された液は、有機物を殆ど含まない純度の高い純水となるが、本発明においては、更に混床式イオン交換装置3を設置し、配管14を経て混床式イオン交

換装置3を通過させることにより、より純度の高い純水とする。

【0029】本発明において、混床式イオン交換装置3の混床3A、3Bを構成する樹脂としては、強酸性カチオン交換樹脂のH形と強塩基性アニオン交換樹脂のOH形とを混合して用いるのが好ましい。具体的にはダイヤイオン（商標）PA312（三菱化成（株）社製）とダイヤイオン（商標）PK228（同社製）とを混合したものが好適である。

【0030】本発明においては、この混床式イオン交換装置におけるアニオン交換樹脂量とカチオン交換樹脂量とをバランスさせることができ、再生処理を比較的容易にすることができる上に、処理水水質が高水質で安定する。

【0031】この混床式イオン交換装置3でイオン交換処理されて配管15より排出される処理水は、TOC濃度の極めて低い、高純度純水である。

【0032】なお、図1において、16はアニオン交換装置2の再生剤（NaOH等）の供給配管、17は再生廃水の排出配管である。また、18及び19は混床式イオン交換装置3の再生剤（NaOH及びHCl）の供給配管である。

\*

\*【0033】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の純水製造装置によれば、紫外線照射装置とアニオン交換装置と混床式イオン交換装置とからなる処理より、TOC濃度の極めて低い純度の高い純水を短時間で製造することが可能となる。しかも、有機物の過剰酸化による電力のムダな消費が回避され、紫外線酸化に必要な電力量を低減することができる。また、混床式イオン交換装置のアニオン交換樹脂量とカチオン交換樹脂量とをバランスさせることができることから、再生処理が容易となると共に、処理水水質が安定する上に、混床式イオン交換装置の再生頻度も大幅に低減できる。従って、本発明の装置によれば、工程管理が容易となると共に、装置のランニングコストを大幅に低減することができ、また装置の小型化も可能となり、経済的、工業的に極めて有利である。

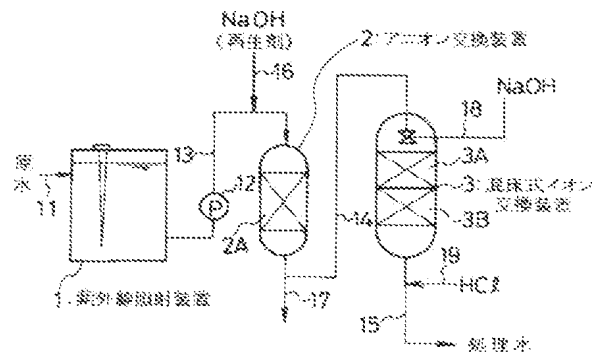
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の純水製造装置の一実施例を示す系統図である。

【符号の説明】

- 1 紫外線照射装置
- 2 アニオン交換装置
- 3 混床式イオン交換装置

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成3年11月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は純水製造装置に係り、特に紫外線照射装置とイオン交換装置とを組合せた水処理装置において、所定の処理水質を維持しながらこの紫外線照射装置における電力消費を低減することができるよ

う改良された純水製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIや超LSIの開発・量産が盛んに行われている。このLSIや超LSIの製造においては、多くの洗浄工程で純水が用いられていることから、純水の製造技術についても種々研究がなされており、超純水（理論純水に極めて近い純水）の製造技術が開発されている。

【0003】純水は、通常、凝集、濾過、イオン交換処理法などによって製造されている。しかしながらこのような方法では細菌の除去は不可能であり、かつ有機物、特に微量の有機物が処理水に残留するため、たとえば半

薄体製造に使用される超純水の要求水質としては不十分であった。

【0004】即ち、一般に天然水はタンニンやリグニンなどの腐敗した動植物から由来する有機物質、微生物たとえばシェードモナス、アクロモバクター、エアロバクターなどを含有する。これらの有機物は凝集濾過、逆浸透膜による処理、限外濾過膜による処理、イオン交換法など、あるいはこれらを組合せた処理方法によっても完全には除去できず、処理水中にはなお微量の有機物が残存するのである。

【0005】純水中の残存有機物濃度を減少させる処理方法として、イオン交換処理や逆浸透処理された1次処理水に紫外線を照射した後、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂からなる混合床にて仕上げ処理する方法が公知である(例えば特公昭54-19227)。この仕上げ処理後、更にUF(精密濾過)又はRO(逆浸透)膜による仕上げ処理を施すことも周知である(Semiconductor World 1982.7)。

【0006】かかる、紫外線照射工程を内包する純水製造プロセスによれば、1次処理水中に残存する微量有機物質がイオン化され、この生じたイオン化物質が混合イオン交換樹脂床にて除去されるので、それだけ有機物濃度の低い純水が製造される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の紫外線照射工程を内包する純水製造プロセスにおいて、残存有機物濃度を下げるには、極めて多量の紫外線を照射せねばならず、紫外線照射装置の電力消費量が多くならざるを得なかった。

【0008】即ち、紫外線を照射することにより、有機物質はイオン化物質に酸化分解され、紫外線照射量を増加させればそれだけ多くの有機物質をイオン化させ得る。ところが、照射された紫外線のエネルギーにより、イオン化物質はさらに低分子化合物にまで分解されるようになり、多量に照射された紫外線のエネルギー量のうち少なからぬ部分がイオン化反応以外の低分子化反応に使用されてしまうのである(例えば、タンニンやリグニンなどに由来する有機物質は紫外線によりキ酸、酢酸等の有機酸に分解される。そして、さらに紫外線エネルギーが系に供給される場合には、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}$ にまで分解される。 )。

【0009】以上のように、従来装置においては、高純度な処理水を得るために原水中の有機物の酸化分解率が高くなるように装置を運転した場合、紫外線照射により、原水中の有機物が有機酸に酸化分解されるにとどまらず、さらに $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}$ 等にまで酸化分解される、いわば過剰酸化が行なわれることとなり、電力効率が悪いという問題が生じていた。

【0010】また、従来装置では、紫外線照射により生成した有機酸は、紫外線照射装置に続く混床式イオン交

換装置への負荷を増大させ、再生頻度の増加をもたらしていた。混床式イオン交換装置の再生では、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とのできるだけ厳密な分離が求められていることから、再生頻度の増大は工程管理を難しくし、処理水質にも悪影響を及ぼすこととなっていた。

【0011】本発明は上記従来の問題点を解決し、高純度の純水を容易かつ効率的に、低コストで製造することができると共に、混床式イオン交換装置の再生頻度が著しく低減され、工程管理が容易となる純水製造装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1の純水製造装置は、被処理水に紫外線を照射し、含有される有機物を有機酸に酸化する紫外線照射装置と、該紫外線照射装置からの有機酸を含む処理水を処理するアニオン交換装置と、該アニオン交換装置から残留微量イオン性物質を除去する混床式イオン交換装置とを備えてなることを特徴とする。

【0013】請求項2の純水製造装置は、請求項1の純水製造装置において、紫外線が照射される被処理水に過酸化水素が添加されており、前記アニオン交換装置内には過酸化水素分解可能なアニオン交換樹脂が存在することを特徴とする。

【0014】

【作用】本発明の純水製造装置では、紫外線照射による酸化処理とイオン交換処理とからなる処理を行なう。

【0015】即ち、本発明の装置においては、紫外線照射により原水中の有機物は有機酸の段階まで分解され、この有機酸は後続のアニオン交換装置で除去される。

【0016】従って、本発明装置においては、従来装置の如く、紫外線照射装置において、原水中の有機物をほぼ完全に分解するために紫外線照射量を高める必要がなく、電力効率の向上及び使用電力量の低減を図ることが可能となる。また、各々の紫外線照射装置に対する原水負荷が大幅に低減されることから、これを小型化することができ、全体の装置の小型化を図ることも可能となる。

【0017】また、紫外線照射により生成した有機酸はアニオン交換装置のアニオン交換樹脂により殆ど除去してしまうので、混床式イオン交換装置への負荷とはならない。従って、混床式イオン交換装置の負荷が減少し、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との厳密な分離が要求される混床式イオン交換装置の再生の頻度が少なくて済む。加えて、生成したアニオン性物質を予めアニオン交換装置で除去するので、混床式イオン交換装置にはカチオン性物質とアニオン性物質の量が比較的バランス良く流入することになり、混床式イオン交換装置におけるカチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂への負荷が極端にアンバランスにならず、再生が比較的容易になると共に

に、得られる処理水質は良好で、且つ安定したものとなる。

【0018】なお、これに対し、アニオン交換装置を設けることなく、紫外線照射で生成した有機物を混床式イオン交換装置で直接除去する場合は、混床式イオン交換装置に流入するカチオン性物質の量に対してアニオン性物質の量が非常に多いため、混床式イオン交換装置におけるカチオン交換樹脂に対する負荷よりもアニオン交換樹脂に対する負荷が大きくなり、両負荷のバランスが非常に悪い。この問題を解決する一つの方法として、混床式イオン交換装置のアニオン交換樹脂量を多くすることが考えられる。しかしながら、この場合、十分な効果を得るためには、アニオン交換樹脂量がカチオン交換樹脂量の数倍量となり、イオン交換樹脂の分離、再生が十分に行なえず、処理水質の低下を招く。

【0019】

【実施例】以下に本発明を本発明の純水製造装置の一実施例を示す図1を参照しながら詳細に説明する。

【0020】本発明の純水製造装置は、図1に示す如く、紫外線照射装置1とアニオン交換装置2と混床式イオン交換装置3とを接続してなるものである。

【0021】図1の純水製造装置においては、原水、例えば、従来から知られている超純水製造における一次処理を経た処理水は、まず配管11より紫外線照射装置1に導入されて紫外線照射され、これにより、含有される有機物は有機酸に酸化される。この紫外線照射は、水中の有機物が有機酸に酸化される程度にとどめ、従来のように有機物がCO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>でH<sub>2</sub>Oまでに完全に分解するほど照射を行なわないことが重要である。もちろん、照射の間に一部の有機物がCO<sub>2</sub>等に分解することがあるが不都合ではない。このような照射は、例えば照射時間、紫外線強度等を調整して行なうのが良い。

【0022】この紫外線照射装置1において、有機物の酸化分解をより短時間で済むために、原水に酸化剤として過酸化水素を添加し、過酸化水素存在下で紫外線を照射して処理することもできる。

【0023】紫外線照射装置1からの有機酸を含む液は、次にポンプ12を備える配管13を経てアニオン交換装置2に導入され、含有される有機酸が除去される。このアニオン交換装置2に充填されるアニオン交換樹脂2Aとしては、スチレンービニルベンゼン共重合体を母体とした強塩基性アニオン交換樹脂が好適である。アニオン交換樹脂のイオン形は、OH形で使用する。

【0024】また、前記紫外線照射装置1における紫外線照射を過酸化水素存在下で行なった場合には、アニオン交換装置2には過酸化水素を分解し得る触媒樹脂を充填し、紫外線照射装置1からの液を触媒樹脂と接触させ過酸化水素を除去するのが好ましい。この場合、触媒樹脂としてはアニオン交換樹脂にパラジウムを担持させたものが用いられ、その担持量はアニオン交換樹脂に対し

0.1～1.0%程度とするのが好ましい。アニオン交換樹脂を用いた触媒樹脂では、少ないパラジウム担持量で優れた効果を発揮するので好ましい。

【0025】アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させるには、アニオン交換樹脂をカラムに充填し、次いで塩化パラジウムの酸性溶液を通水するのが良い。その際、パラジウム担持量は0.2～1.0g-Pd/1-樹脂程度とするのが好適である。

【0026】アニオン交換樹脂にパラジウムを担持した触媒樹脂としては、具体的にはLewatit（商標）OC-1045（パラジウムを担持した強塩基性アニオン交換樹脂、バイエル社製）をOH形としたものなどが挙げられる。

【0027】上述したようなアニオン交換樹脂により、紫外線照射で生成した有機物は殆ど除去される。もし、過酸化水素が存在すれば、この過酸化水素もアニオン交換樹脂により除去されてしまう。

【0028】このようにして、紫外線照射及びアニオン交換処理を施された液は、有機物を殆ど含まない純度の高い純水となるが、本発明においては、更に混床式イオン交換装置3を設置し、配管14を経て混床式イオン交換装置3を通過させることにより、より純度の高い純水とする。

【0029】本発明において、混床式イオン交換装置3の混床3A、3Bを構成する樹脂としては、強酸性カチオン交換樹脂のH形と強塩基性アニオン交換樹脂のOH形とを混合して用いるのが好ましい。具体的にはダイセイイオン（商標）PA312（三菱化成（株）社製）とダイセイイオン（商標）PK228（同社製）とを混合したものが好適である。

【0030】本発明においては、この混床式イオン交換装置におけるアニオン交換樹脂量とカチオン交換樹脂量とをバランスさせることができ、再生処理を比較的容易にすることができる上に、処理水水質が高水質で安定する。

【0031】この混床式イオン交換装置3でイオン交換処理されて配管15より排出される処理水は、TOC濃度の極めて低い、高純度純水である。

【0032】なお、図1において、16はアニオン交換装置2の再生剤（NaOH等）の供給配管、17は再生廃水の排出配管である。また、18及び19は混床式イオン交換装置3の再生剤（NaOH及びHCl）の供給配管である。

【0033】以下に比較例及び実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0034】実施例1

図1の装置を用い、原水12、5リットルにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 71ppm（理論量の66%）を添加し、まず紫外線照射装置1において25分間紫外線照射し、その後アニオン

交換装置2及び混床式イオン交換装置3に順次通水し、処理水を得た（これを1バッチとする。）。

【0035】なお、用いた原水の組成、紫外線酸化装置及びイオン交換装置の仕様は以下の通りである。

(イ) 原水組成

電気伝導度 1.0  $\mu\text{s}/\text{m}$   
メタノール 55 ppm  
TOC 20 ppm

(ロ) 紫外線照射装置

反応槽容量 12.5リットル  
紫外線ランプ 0.4KW

(ハ) アニオン交換装置

樹脂塔 21.5mmφ×800mmH  
アニオン交換樹脂 Lewatit (商標) OC1045 (バイエル社製造) 200ml

再生剤 NaOH

(ニ) 混床式イオン交換装置

\* 樹脂塔 21.5mmφ×1500mmH  
カチオン交換樹脂 ダイイオン (商標) PK228 (三菱化成 (株) 製) 200ml

アニオン交換樹脂 ダイイオン (商標) PA312 (三菱化成 (株) 製) 200ml

【0036】紫外線照射の前後の液及び各装置の処理水について、TOC濃度、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度、電気伝導度及びpHを測定した結果を表1に示す。

【0037】比較例1

実施例1においてアニオン交換装置を省略し、混床式イオン交換装置のアニオン交換樹脂量及びカチオン交換樹脂量を各々400ml (ミリリットル) に増加したこと以外は同様にして通水した場合の処理結果を表1に併記する。

【0038】

【表1】

項 目		TOC濃度 (ppm)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度 (ppm)	電気伝導度 ( $\mu\text{s}/\text{m}$ )	pH	樹脂塔 再生頻度
実施例1	UV照射前	20	71	1	6.2	—
	UV照射後	10.2	25	45.6	4.1	—
	アニオン交換装置処理水	1.7	0	1.2	7.2	10バッチに1回
	混床式イオン交換装置処理水	1.7	0	0.057	7.2	700バッチに1回
比較例1	混床式イオン交換装置処理水	1.7	0	0.057	7.2	10バッチに1回

【0039】表1より明らかなように、実施例1では、分離・再生の操作が複雑な混床式イオン交換装置の再生頻度が700バッチに1回であるのに対し、比較例1ではそれが10バッチに1回である。従って、実施例1では再生コストが比較例1に比べ安価である。なお、実施例1ではアニオン交換装置の再生頻度は10バッチに1回であるが、アニオン交換装置は分離操作が不要であるため、再生は極めて容易である。

【0040】実施例2

逆浸透膜装置及びイオン交換装置により製造した一次純水 (TOC濃度0.1ppm、比抵抗17.5 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) を、図1に示した装置を用い、紫外線照射装置1で30分間紫外線照射し、次にアニオン交換装置2 (三菱化成 (株) 製アニオン交換樹脂 ダイイオン (商標) PA312を200ml充填) に通水し、さらに、混床

式イオン交換装置3 (カチオン交換樹脂としてダイイオン (商標) PK228 (三菱化成 (株) 製) を200ml、アニオン交換樹脂としてダイイオン (商標) PA312 (同社製) を200ml充填) に通水して処理水を得た。

【0041】その結果、処理水質はTOC濃度0.03ppm、比抵抗18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ となった。この処理においてアニオン交換装置2の再生は、処理水量1800リットル当たり1回となり、一方、混床式イオン交換装置3は、処理水量8000リットルを得た後も再生を必要としなかった。

【0042】比較例2

比較のため、上記実施例2において、アニオン交換装置2を省略し、混床式イオン交換装置のアニオン交換樹脂充填量を400mlにしたこと以外は同様にして通水し

たところ、処理水質は同等であったが、混床式イオン交換装置の再生は、処理水量4000リットルに1回の割合で必要となった。これらの結果から、本発明によれば、混床式イオン交換装置のアニオン交換樹脂量とカチオン交換樹脂量をバランスさせることができ、しかも、再生頻度を大幅に減少させることができることが明らかである。

【0043】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の純水製造装置によれば、紫外線照射装置とアニオン交換装置と混床式イオン交換装置とからなる処理より、TOC濃度の極

めて低い純度の高い純水を短時間で製造することが可能となる。しかも、有機物の過剰酸化による電力のムダな消費が回避され、紫外線酸化に必要な電力量を低減することができる。また、混床式イオン交換装置のアニオン交換樹脂量とカチオン交換樹脂量をバランスさせることができることから、再生処理が容易となると共に、処理水水質が安定する上に、混床式イオン交換装置の再生頻度も大幅に低減できる。従って、本発明の装置によれば、工程管理が容易となると共に、装置のランニングコストを大幅に低減することができ、また装置の小型化も可能となり、経済的、工業的に極めて有利である。



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-000300

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl. C02F 9/00  
C02F 1/32  
C02F 1/42  
C02F 1/72

(21)Application number : 03-304622 (71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 20.11.1991 (72)Inventor : IMAIZUMI MASABUMI  
SATO SHIGEAKI  
OBATA KASHU

## (54) APPARATUS FOR MAKING PURE WATER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To easily and efficiently prepare high purity water at a low cost.

CONSTITUTION: An ultraviolet irradiation device

1 irradiating water to be treated with ultraviolet

rays to oxidize org. matter to an org. acid, an

anion exchange device 2 treating the treated

water containing the org. acid from the

ultraviolet irradiation device 1 and a mixed bed

type ion exchange device 3 removing the

residual ionic substance from the anion

exchange device 2 are mounted. High purity

water extremely low in TOC concn. can be

prepared within a short time. The excessive

consumption of power due to the excessive

oxidation of org. matter is avoided and the

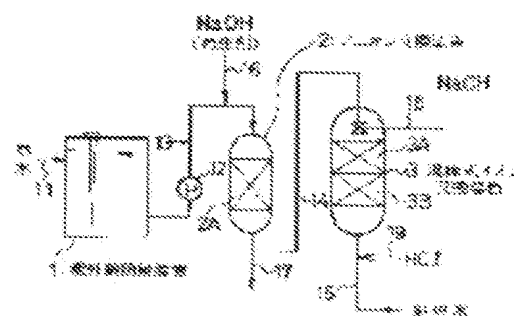
quantity of electricity required in ultraviolet

oxidation can be reduced. The regeneration frequency of the mixed bed type ion

exchange device can be also reduced to a large extent. Process control becomes

easy and the running cost of the apparatus can be reduced to a large extent and

the apparatus can also be miniaturized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.1991

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.07.1994

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2500968

[Date of registration] 13.03.1996

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection] 06-12973

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection] 01.08.1994

[Date of extinction of right] 21.01.1998

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The water purifying apparatus which irradiates ultraviolet rays at processed water and is characterized by coming to have the black light which oxidizes the organic substance to contain to an organic acid, the anion swap device which processes the treated water containing the organic acid from this black light, and the mixed bed type ion exchange unit which removes the residual minute amount ionicity matter from this anion swap device.

[Claim 2] The water purifying apparatus according to claim 1 characterized by for the hydrogen peroxide being added by the processed water with which ultraviolet rays are irradiated, and the anion exchange resin in which hydrogen-peroxide decomposition is possible existing in said anion swap device.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the water purifying apparatus improved so that the power consumption in this black light could be reduced in the water treating unit which was poured on the water purifying apparatus, especially combined the black light and the ion exchange unit, maintaining the predetermined quality of treated water.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, development and mass production of LSI or a VLSI are performed briskly. In manufacture of this LSI and VLSI, since pure water is used at many washing processes, research is variously made also about the manufacturing technology of pure water, and the manufacturing technology of ultrapure water (pure water very near theoretical pure water) is developed.

[0003] Pure water is usually manufactured by condensation, \*\*\*\*, an ion-exchange-treatment method, etc. However, bacterial removal was impossible, and such an approach was inadequate [ removal ] as demand water quality of the ultrapure water used for semi-conductor manufacture, in order that the organic substance, especially the organic substance of a minute amount might remain to treated water.

[0004] That is, generally natural water contains the organic substance originating in the animals and plants decomposed [ lignin / tannin, ], a microorganism, for example, Pseudomonas, achromobacter, an aerobacter, etc. These organic substance cannot be completely removed by arts which combined these, such as condensation \*\*\*\*, processing by the reverse osmotic membrane, processing by extra \*\*\*\*\*, and an ion-exchange method, but, in addition, the organic substance of a minute amount remains in treated water.

[0005] As an art which decreases the residual organic substance concentration in pure water, after irradiating ultraviolet rays at ion exchange treatment or the primary treated water by which reverse osmosis processing was carried out, the approach of carrying out finishing processing is well-known to the mixed floor which consists of cation exchange resin and anion exchange resin (for example, JP,54-19227,B). It is also common knowledge after this finishing processing to perform finishing processing by UF (precision filtration) or RO (reverse osmosis)

film further (Semiconductor World 1982.7).

[0006] Since according to the pure-water manufacture process of connoting this UV irradiation process the minute amount organic substance which remains in primary treated water is ionized and this produced quality of an ion ghost is removed to the mixed ion-exchange-resin floor, pure water with so low organic substance concentration is manufactured.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the pure-water manufacture process of connoting the conventional UV irradiation process, in order to have lowered residual organic substance concentration, very a lot of ultraviolet rays had to be irradiated, and the power consumption of a black light could not but increase.

[0008] That is, oxidative degradation of the organic substance is carried out to the quality of an ion ghost, and if the amount of UV irradiation is made to increase, it may make so many organic substances ionize by irradiating ultraviolet rays. however, \*\*\*\*\* in \*\* will be used for depolymerize reactions other than an ionization reaction among the amounts of energy of the ultraviolet rays which the quality of an ion ghost came to be further decomposed even into a low molecular weight compound, and were irradiated so much by the energy of the irradiated ultraviolet rays (for example, the organic substance originating in tannin, a lignin, etc. is disassembled into organic acids, such as a formic acid and an acetic acid, by ultraviolet rays.) And it is decomposed even into CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O when ultraviolet-rays energy is further supplied to a system. .

[0009] When equipment is operated so that the rate of oxidative degradation of the organic substance in raw water may become high in order to obtain high grade treated water conventionally, in equipment as mentioned above, by UV irradiation So to speak, superfluous oxidation will be performed and the problem by which the organic substance in raw water does not remain for carrying out oxidative degradation to an organic acid, but oxidative degradation is further carried out for it to CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc. that power efficiency was bad had arisen.

[0010] Moreover, conventionally, with equipment, the organic acid generated by UV irradiation increased the load to the mixed bed type ion exchange unit following a black light, and had brought about the increment in playback frequency. In playback of a mixed bed type ion exchange equipment, increase of playback frequency made production control difficult, and was to have a bad influence also on the quality of treated water, since the strictest possible separation with an anion exchange resin and cation exchange resin is searched for.

[0011] While this invention can solve the above-mentioned conventional trouble and being able to manufacture the pure water of a high grade by low cost easily and efficiently, the playback frequency of a mixed bed type ion exchange unit is reduced remarkably, and aims at offering the water purifying apparatus with which production control becomes easy.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The water purifying apparatus of claim 1 irradiates ultraviolet rays at processed water, and is characterized by coming to have the black light which oxidizes the organic substance to contain to an organic acid, the

anion swap device which processes the treated water containing the organic acid from this black light, and the mixed bed type ion exchange unit which removes the residual minute amount ionicity matter from this anion swap device.

[0013] In the water purifying apparatus of claim 1, the hydrogen peroxide is added by the processed water with which ultraviolet rays are irradiated, and the water purifying apparatus of claim 2 is characterized by the anion exchange resin in which hydrogen-peroxide decomposition is possible existing in said anion swap device.

[0014]

[Function] In the water purifying apparatus of this invention, processing which consists of oxidation treatment and ion exchange treatment by UV irradiation is performed.

[0015] That is, in the equipment of this invention, the organic substance in raw water is disassembled by UV irradiation to the phase of an organic acid, and this organic acid is removed by the consecutive anion swap device.

[0016] Therefore, in order to disassemble the organic substance in raw water nearly completely in a black light, it is not necessary to raise the amount of UV irradiation, and in this invention equipment, it becomes possible conventionally like equipment to aim at improvement in power efficiency, and reduction of operating electric energy. Moreover, since the raw water load to each black light is reduced sharply, this can be miniaturized and it also becomes possible to attain the miniaturization of the whole equipment.

[0017] Moreover, since the anion exchange resin of an anion swap device almost removes the organic acid generated by UV irradiation, it does not become a load to a mixed bed type ion exchange unit. Therefore, the loads of a mixed bed type ion exchange equipment decrease in number, and the frequency of playback of a mixed bed type ion exchange equipment where strict separation with an anion exchange resin and cation exchange resin is required is low, and ends. In addition, it becomes what whose quality of the treated water obtained while the load to cation exchange resin [ in / since an anion swap device removes the generated anionic matter beforehand, it will flow with balance comparatively sufficient / the amount of the cationic matter and anionic matter / to a mixed bed type ion exchange equipment, and / a mixed bed type ion exchange equipment ], and an anion exchange resin does not become imbalance extremely but playback becomes comparatively easy was good, and was stabilized.

[0018] In addition, when a mixed bed type ion exchange equipment removes directly the organic acid generated by UV irradiation, without forming an anion swap device to this, to the amount of the cationic matter which flows into a mixed bed type ion exchange equipment, since there are very many amounts of the anionic matter, the load to an anion exchange resin becomes large rather than the load to the cation exchange resin in a mixed bed type ion exchange equipment, and the balance of both loads is very bad. As one approach of solving this problem, it is possible to make [ many ] the amount of anion exchange resins of a mixed bed type ion exchange unit. However, in order to acquire sufficient effectiveness in this case, the amount of anion exchange resins turns into the amount of several times of the amount of cation exchange resin, and separation of ion exchange resin and

playback cannot fully be performed, but treated water deterioration is caused.

[0019]

[Example] It explains to a detail, referring to drawing 1 which shows one example of the water purifying apparatus of this invention for this invention below.

[0020] A black light 1, the anion swap device 2, and the mixed bed type ion exchange unit 3 are connected, and the water purifying apparatus of this invention becomes, as shown in drawing 1.

[0021] In the water purifying apparatus of drawing 1, UV irradiation of raw water, for example, the treated water which passed through the primary treatment in the ultrapure water manufacture known from the former, is introduced and carried out to a black light 1 more nearly first than piping 11, and, thereby, the organic substance to contain oxidizes to an organic acid. For this UV irradiation, it limits to extent to which the underwater organic substance oxidizes to an organic acid, and the organic substance is CO<sub>2</sub> like before. Not irradiating is so important that it decomposes completely by H<sub>2</sub>O. of course, between exposures — some organic substance — CO<sub>2</sub> etc. — it is not inconvenient although it may decompose. Such an exposure is good to carry out by adjusting irradiation time, ultraviolet-rays reinforcement, etc.

[0022] In this black light 1, in order to perform oxidative degradation of the organic substance more for a short time, a hydrogen peroxide is added as an oxidizer to raw water, and under hydrogen-peroxide existence, ultraviolet rays are irradiated and can also be processed.

[0023] The liquid containing the organic acid from a black light 1 is introduced into the anion swap device 2 through the piping 13 equipped with a pump 12 next, and the organic acid to contain is removed. As anion-exchange-resin 2A with which this anion swap device 2 is filled up, the strong base nature anion exchange resin which used the styrene-divinylbenzene copolymer as the parent is suitable. The ion form of an anion exchange resin is used in OH form.

[0024] Moreover, when UV irradiation in said black light 1 is performed under hydrogen-peroxide existence, it is desirable to fill up the anion swap device 2 with the catalyst resin which may disassemble a hydrogen peroxide, to contact the liquid from a black light 1 to catalyst resin, and to remove a hydrogen peroxide. In this case, the thing made to \*\*\*\* palladium to an anion exchange resin as catalyst resin is used, and, as for that \*\*\*\*\*, it is desirable to consider as about 0.1 – 10% to an anion exchange resin. Since the effectiveness which was excellent in the catalyst resin using an anion exchange resin with small palladium \*\*\*\*\* is demonstrated, it is desirable.

[0025] In order to make palladium \*\*\*\* to an anion exchange resin, it is good to fill up a column with an anion exchange resin and to let the acidic solution of a palladium chloride flow subsequently. It is suitable for palladium \*\*\*\*\* in that case to consider as 0.2 – 10 g-Pd/l-resin extent.

[0026] As catalyst resin which supported palladium, what specifically made OH form Lewat(trademark) OC-1045 (the strong base nature anion exchange resin, Bayer make which \*\*\*\*(ed) palladium) is mentioned to an anion exchange resin.

[0027] Most organic acids generated by UV irradiation are removed by anion exchange resin which was mentioned above. If a hydrogen peroxide exists, this

hydrogen peroxide will also be removed by the anion exchange resin.

[0028] Thus, although the liquid to which UV irradiation and the anion exchange were performed serves as pure water with the high purity which hardly contains the organic substance, let it be pure water with more high purity in this invention by installing the mixed bed type ion exchange unit 3 further, and passing the mixed bed type ion exchange unit 3 through piping 14.

[0029] In this invention, it is desirable to mix and use H form of strong acid nature cation exchange resin and OH form of a strong base nature anion exchange resin as resin which constitutes the mixed beds 3A and 3B of the mixed bed type ion exchange equipment 3. What specifically mixed the diamond ion (trademark) PA 312 (Mitsubishi Kasei [ Corp. ] Corp. make) and the diamond ion (trademark) PK 228 (company make) is suitable.

[0030] In this invention, the amount of anion exchange resins and the amount of cation exchange resin in this mixed bed type ion exchange equipment can be made to be able to balance, regeneration can be turned comparatively easy up, and quality of treated water is stabilized qualitatively of a flood.

[0031] The treated water which ion exchange treatment is carried out with this mixed bed type ion exchange unit 3, and is discharged from piping 15 is the very low high grade pure water of TOC concentration.

[0032] In addition, in drawing 1, 16 is the charging line of the regenerants (NaOH etc.) of the anion swap device 2, and 17 is discharge piping of playback waste water. Moreover, 18 and 19 are the charging lines of the regenerant (NaOH and HCl) of the mixed bed type ion exchange unit 3.

[0033]

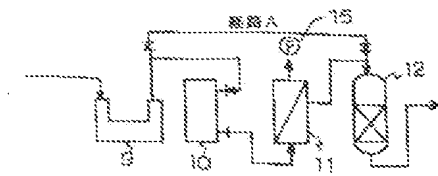
[Effect of the Invention] According to the water purifying apparatus of this invention, it becomes possible to manufacture pure water with the very low high purity of TOC concentration for a short time from the processing which consists of a black light, an anion swap device, and a mixed bed type ion exchange unit as explained in full detail above. And useless consumption of the power by superfluous oxidation of the organic substance is avoided, and electric energy required for ultraviolet-rays oxidation can be reduced. Moreover, since the amount of anion exchange resins and the amount of cation exchange resin of a mixed bed type ion exchange equipment can be made to balance, while regeneration becomes easy, quality of treated water is stabilized upwards and the playback frequency of a mixed bed type ion exchange equipment can also be reduced sharply. Therefore, according to the equipment of this invention, while production control becomes easy, the running cost of equipment can be reduced sharply, and the miniaturization of equipment is also attained, and it is very advantageous economically and industrially.

---

[Translation done.]

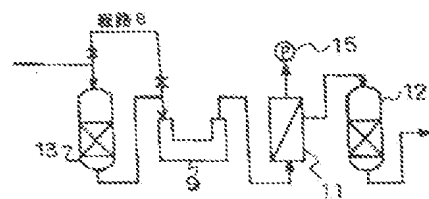


## Drawing selection drawing 1



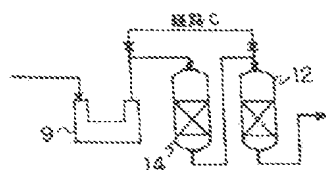
[Translation done.]

## Drawing selection drawing 2



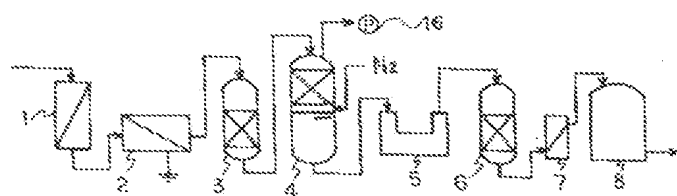
[Translation done.]

Drawing selection drawing 3



[Translation done.]

Drawing selection drawing 4



[Translation done.]